Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Kondensationen von Aldehydcollidin und -α-γ-Lutidin mit Aldehyden.

Inaugural-Dissertation,

die

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität zu Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 29. Juli 1904, vorm. 10 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Gerhard Langer.

Opponenten:

cand. phil. **Erich Schmidt,**

cand. phil. **Hermann Matschke.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1904.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1903 und im Winter-Semester 1903/04 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. **Ladenburg**

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. **W. Herz**

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich den Herren

Prof. Dr. **C. Hintze**

und

Prof. Dr. **F. Frech**

verpflichtet, deren ausserordentliches Wohlwollen und deren Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Ebenso spreche ich Herrn

Dr. **G. Baumann**

für das Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine stete Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Bei dem hervorragenden Aufschwunge der chemischen Industrie und der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, ist von allergrösster Bedeutung der Steinkohlenteer gewesen. Früher nur als lästiges Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation angesehen, ist nach und nach, durch die Entdeckung der in ihm enthaltenen wichtigen Körper, der Teer von hervorragendster Bedeutung für die deutsche Farbentechnik, sowie für die chemische Wissenschaft überhaupt geworden. — Bautsich doch ein ganzer Teil der organischen Chemie, auf den im Teer enthaltenen Bestandteilen auf. — A. W. Hoffmann[1]) fand in dem Teer das Benzol; Mansfeld[2]) das Toluol und das Xylol; Naphten[3]), Anthracen[4]), Phenatnren[5]) u. a. wurden nach und nach aus dem Teeröl isolisrt. Von grösster Wichtigkeit für die chemische Wissenschaft war aber das Auffinden der stickstoffhaltigen Basen des Steinkohlenteers. Dieselben bilden zwar nur einen äusserst geringen Bestandteil des Teers[6]) (etwa $^1/_2$ %) zeichnen sich aber durch grosse Mannigfaltigkeit aus. Schon im Jahre 1854[7]) gelang es das Pyridin aus dem Teer zu isolieren. Es folgten dann bald auch die Derivate des Pyridins.

---

[1]) Ann. chem. pharm. 54. pag. 204. 55. pag. 200.
[2]) Ann. chem. 69,179.
[3]) Journ. russ. phys. 1892. pag. 141.
[4]) Ann. chim. phvs. (3) 58. pag. 187.
[5]) Ber. 1873. pag. 861. Ann. chem, 146. pag. 361.
[6]) Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. XI. 146.
[7]) Jahresber. f. Chem. 1854. pag. 492.

Runge[1]) fand das Chinolin und Jacobsen[2]) und Reimer konnten bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf das Teerchinolin nachweisen, dass auch das Chinaldin ein Bestandteil des Steinkohlenteers ist.

Nun nahm das Studium der Pyridinbasen einen gewaltigen Aufschwung. Es gelang Ladenburg das Pyridin, dann später auch das Coniin, das wirksame Prinzip des Schierlings synthetisch darzustellen. Man erkannte bald, dass die überwiegende Mehrzahl dieser Basen von einer Stammsubstanz, — dem Pyridin, — sich in ganz ähnlicher Weise ableiten lässt, wie die grosse Gruppe der aromatischen Verbindungen vom Benzol. Eine Anzahl der Basen macht hiervon allerdings eine Ausnahme, — doch es sind dies nur wenige; — und so wurde denn die Zugehörigkeit zum Pyridin als wesentliches Kennzeichen für diese Körperklasse aufgestellt.

Während nun aber in der aromatischen Reihe wegen der vollständigen Gleichwertigkeit der sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes nur eine Reihe von Monosubstitutionsprodukten existieren kann, kann eine einzelne, substituierend eintretende Gruppe beim Pyridin, drei verschiedene Plätze einnehmen, da ja im Pyridin eine Stelle des sechsgliedrigen Ringes durch das Stickstoffatom von vornherein ausgezeichnet ist. — Es sind in der Tat auch drei Reihen von Pyridinmonoderivaten gefunden worden, die als α-β- und γ-Verbindungen bezeichnet wurden. Von Wichtigkeit war nun, festzustellen, ob bei der -α, -β- oder -γ-Verbindung der Substituent sich zum Stickstoffatom in ortho-, meta- oder para-Stellung befinde.

Scraup und Cobenzl[3]) gelang der Nachweis, dass für alle α-Derivate sich die ortho-Stellung, für alle β-Derivate die meta-Stellung zum Stickstoff ergibt. — Für die γ-Reihe blieb nun nur die para-Stellung übrig, was

---

[1]) Runge. Pogg. Ann. 21, pag. 69. 32, pag. 308.
[2]) Ber. 1883, pag. 1083.
[3]) W. Monatsh. 4,436.

eine Untersuchung von Hantzsch[1]) auch bestätigte. Auch von Ladenburg[2]) ist eine Ortsbestimmung der Substituenten in der Pyridinreihe ausgeführt worden, so dass es nun möglich gewesen ist, fast allen Pyridinabkömmlingen ihren bestimmten Platz in dem grossen System isomerer, homologer oder sonst verwandter Verbindungen anzuweisen.

Nun hat es sich aber bald herausgestellt, dass die Bildungsweise der Homologen des Pyridins, ob sie synthetisch dargstsellt werden, oder ob sie auf der trockneu Destillation beruhen, stets zur Entstehung mehrerer Isomerer nebeneinander führen. — Man hat es also sehr häufig mit Basengemengen zu tun. — Weidel und Ost[3]) zeigen, dass im Picolin des Knochenöls das α-, β- und γ-Picolin enthalten sind, und Ladenburg und Roth[4]) weisen nach, dass in dem Tieröllutidin sogar vier verschiedene Dimethylpyridine vorkommen, während nach Weidel und Pick[5]) das entsprechende Collidin auch mindestens zwei Basen enthält.

Wo solche Basengemische vorliegen, ist zu ihrer Zerleguug die fraktionierte Destillation selten ausreichend, man musste nach einem andern Mittel suchen, um die Basen zu trennen, und vor allem sind es hier die Löslichkeitsunterschiede der Salze der einzelnen Komponenten, welche einen ausgezeichneten Weg zur Isolierung der einzelnen Basen aus den Gemengen liefern. Besonders sind es hier die Quecksilbersalze, welche zur Reindarstellung einzelner Picoline und Collidine und vor allem zur Isolierung der Lutidine geführt haben.

Da sich nachfolgende Arbeit speziell mit dem α-γ-Lutidin und dem Aldehydcollidin beschäftigt, sei es mir gestattet, auf die Reinherstellung der Dimethylpyridine und

---

[1]) Ber. 17,1512.
[2]) Ber. 12,1990. W. Monatsh. 1,46. Anm.
[3]) J. f. pr. Ch. N. F. 27,286.
[4]) Ber. 18,47; 913; 1590.
[5]) W. Monatsh. 5,656.

Trimethylpyridine im allgemeinen, speziell aber des Aldehydcollidins und des α-γ-Lutidins näher einzugehen.

Das Aldehydcollidin wurde zuerst im Jahre 1846 von Liebig und Wöhler[1]) sowohl beim Erhitzen von Trigensäure, als auch bei der Destillation von Thialdin[2]) über gelöschtem Kalk, als eine ölige Base mit Chinolingeruch beobachtet. Synthetisch dargestellt wurde das Aldehydcollidin jedoch erst im Jahre 1857 von Babo[3]), der Aldehydammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzte und das entstandene Tetracetylammoniumoxydhydrat bei 200° destillierte.

Wie Babo, nahmen Heintz und Wislicenus[4]), Ador und Baeyer[5]) und ebenso Schiff[6]) ihren Ausgangspunkt vom Aldehydammoniak. — Schiff hatte Aldehydcollidin als Nebenprodukt beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak erhalten, doch war die Ausbeute sehr gering, so dass es ihm unmöglich war, seine Annahme, dass er das Aldehydcollidin vor sich habe, wirklich zu begründen.

Die ersten genaueren Angaben über das Aldehydcollidin und seine Darstellung verdanken wir Ador und Baeyer[7]), der letztere Forscher ist es auch, der der Base den noch jetzt gebräuchlichen Namen[8]) „Aldehydcollidin" beilegte. Baeyer war der erste, der eine Erklärung für die chemischen Vorgänge beim Entstehen der Base gab. Nach seinen Angaben bildet sich das Aldehydcollidin folgendermassen:

---

[1]) Ann. 59,296.
[2]) Ann. 61,1.
[3]) Jahresber. f. Chem. 1857,387. Chem. Centr. 1858,276.
[4]) Pogg. Ann. 105,577.
[5]) Ann. 155,510.
[6]) Ann. Suppl. VI, 19.
[7]) Ann. 155,294.
[8]) Ber. 2,398.

$$2\,CH_3\cdot CHO = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CHO + H_2O$$
$$2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$
$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$

Es treten also nach Baeyer zunächst zwei Moleküle von Aldehydammoniak zusammen, unter Bildung von Crotonaldehyd, mit gleichzeitigem Wasseraustritt. Zwei Moleküle Crotonaldehyd vereinigen sich weiterhin mit Ammoniak zu dem basischen Körper

$$C_8H_{13}NO,$$

und aus diesem bildet sich dann das Aldehydcollidin durch weitere Wasserabspaltung. Ador und Baeyer[1]) waren es auch, die, von dem Schiff'schen Verfahren ausgehend, eine erste brauchbare Methode zur Herstellung des Aldehydcollidins fanden.

In einem Digestor wurde Aldehydammoniak in Portionen von 500 gr. mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 12 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdämpfen destilliert und die Base durchs Platinsalz gereinigt. Das Aldehydcollidin wurde so als eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 176° siedete.

Um dieselbe Zeit wie Ador und Baeyer hatte sich auch Krämer[2]) damit beschäftigt, das Aldehydcollidin synthetisch darzustellen. Es gelang ihm, die Base zu gewinnen, indem er von Äthylidenchlorid ausging, und dasselbe mit alkoholischem Ammoniak zwölf Stunden lang auf 160° erhitzte. In ganz ähnlicher Weise nur von Äthylenbromid ausgehend, gelangte Tawildarow 1873 zum Aldehydcollidin[3]).

$$4\,C_2H_4Br_2 = C_8H_{11}Br_3 + 5\,HBr$$
$$C_8H_{11}Br_3 + NH_3 = C_8H_{11}N + 3\,HBr.$$

---

[1]) Ann. 155,295.
[2]) Ber. 3,262.
[3]) Ber. 6,1459. Ann. 176,15.

Als Wurtz[1]) 1875 mit seinen Studien über das Aldol begann, stellte er Aldehydcollidin dar, indem er Aldolammoniak im Ammoniakstrom der trockenen Destillation unterwarf, oder, indem er wässriges Ammoniak bei 100° auf Aldol einwirken liess. Noch einige andere synthetische Bildungsweisen des Aldehydcollidins sind zu erwähnen. So stellte es Hesekiel[2]) aus Paraldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid her. Hoffmann[3]) behandelte Glycol mit trockenem Salmiak, und Plöchl[4]) endlich gelangte zu der Base, indem er Paraldehyd auf Salmiak bei erhöhter Temperatur einwirken liess.

Die Kramer'sche Synthese, welche von dem Äthylidenchlorid ausgeht, lieferte längere Zeit die günstigsten Ausbeuten, bis Dürkopf[5]) auf den alten Weg zurückkehrte und, wieder vom Aldehydammoniak ausgehend ein Verfahren fand, nach welchem in einfacher Weise grössere Mengen der Base dargestellt werden konnten. In der Erwägung nämlich, dass die Bildung von Collidin aus Aldehyd und Ammoniak der Formel entsprechen muss:

$$4(C_2H_3 \cdot OH) + NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O.$$

erhitzte Dürkopf nicht Aldehydammoniak allein oder mit Alkohol, sondern mit Paraldehyd in zugeschmolzenen Röhren auf 200°. Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_3OH)_3 + C_2H_4O \cdot NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O.$$

Wenn bei dieser Reaktion auch natürlich verschiedene aliphatische Basen, verschiedene Pyridinbasen und Kohlenwasserstoffe entstehen, so beträgt die Ausbeute doch immerhin etwa 25% der Theorie.

Nachdem Plath[6]) im Jahre 1888 das Dürkopf'sche Verfahren noch dahin abgeändert hatte, anstatt der kleinen

---

[1]) Ber. 12,1710.
[2]) Ber. 18,3095.
[3]) Ber. 17,1905 u. 1907.
[4]) Ber. 20,722.
[5]) Ber. 20,944.
[6]) Ing.-Diss. 32.

und leicht zerspringenden Glasröhren den geräumigen Autoclaven zu benutzen, konnte man sich Collidin in grösserer Menge und auch mit ziemlicher Leichtigkeit darstellen.

Ähnlich wie das Aldehydcollidin stellte Dürkopf[1]) auch das β-Trimethylpyridin dar, indem er Aldehydammoniak mit Aceton im Digestor 9—10 Stunden auf 210—220° erhitzte.

So gibt es denn eine ganze Reihe von Wegen, Collidine synthetisch darzustellen; und wenn sie auch in den Tierölbasen enthalten sind, so ist es leichter, sie auf synthetischem Wege zu erhalten, als sie aus diesen zu solieren. Anders ist es bei der Gewinnung der Lutidine, sie werden meist aus Knochen- oder Teeröl gewonnen, die Zahl der Synthesen ist nur gering.

Bisher sind schon fünf Dimethylpyridine gefunden worden, während sechs überhaupt nur möglich sind. —

Die eingehendsten Untersuchungen über die Lutidine machten Ladenburg und Roth[2]). Es gelang diesen Forschern, indem sie das von Erkner bezogene Picolin einer häufigen Fraktionierung unterwarfen, das α-α'-Lutidin zu erhalten, welches aber erst Ladenburg[3]) völlig rein darstellte, indem es ihm gelang, durch partielle Fällung mit Quecksilberchlorid ein Quecksilberdoppelsalz zu erhalten, aus dem die reine Base durch Zerlegen mit Kalilauge gewonnen werden konnte.

Demselben Forscher gelang es bald darauf[4]) ein zweites Lutidin zu isolieren, nämlich das in nachstehender Arbeit benutzte α-γ-Lutidin.

Ein drittes Lutidin wurde von Dürrkopf und H. Götsch[5]) gefunden. Bei ihrer Untersuchung über Pyridin-

---

[1]) Ber. 21,2713.
[2]) Ber. 18,47; 910.
[3]) Ber. XVIII. 51.
[4]) Ber. XXI. 285.
[5]) Ber. XXIII. 1113.

derivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak' gelangten sie zu einer Base, die bei 169—170° siedet, und die sich nach Feststellung der Konstitution als ein β-β-Lutidin erwies.

Ein weiteres Lutidin wurde von Lunge und Rosenberg[1]) in den Basen des Steinkohlenteers festgestellt. Es gelang leider nicht, die Base zu isolieren, doch steht es nach den Untersuchungen der beiden Forscher ausser allen Zweifel, dass ein Lutidin und zwar wahrscheinlich das α-β'-Lutidin in den höheren Fraktion des Steinkohlenteers enthalten ist.

Ahrens[2]) gelang es später das β-β'-Lutidin, sowie das α-β'-Lutidin auch aus dem Steinkohlenteer zu isolieren.

Erst vor wenigen Jahren wurde nun noch von Ahrens[3]) ein fünftes Lutidin gefunden. Ausgangsprodukt waren auch hier die Teerbasen, die von Merck-Darmstadt bezogen worden waren. Die Fraktion 164—165 wurde ins Quecksilberdoppelsalz verwandelt und daraus die Base abgeschieden; es wurde so das β-γ-Lutidin erhalten. So sind denn fünf von sechs möglichen isomeren Lutidinen bekannt. — Von Interesse für nachstehende Arbeit ist nun hauptsächlich die Gewinnung des α-γ-Lutidins, auf die noch etwas näher eingegangen werden soll.

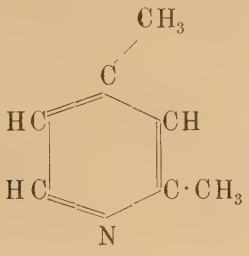
Die Darstellungsweise des α-γ-Lutidins ist in einer Arbeit von Ladenburg und Roth[4]) beschrieben worden. Als Ausgangsmaterial dienten hier Tierölbasen vom Siedepunkt 160—180°, die aus der Fabrik von Erkner bezogen worden waren. Aus diesen wurden durch fraktionierte Destillation vier Hauptfraktionen erhalten, von denen die niedrigst siedende 150—160° zunächst untersucht wurde. Zu der salzsauren Lösung des Basengemenges wurde Quecksilberchlorid

[1]) Ber. XX. 134.
[2]) Ber. XXXVII. 2064.
[3]) Ber. XXIV. 2996.
[4]) Ber. XVIII. 913.

(2 Mol. $HgCl_2$ · 1 Mol. Base)

hinzugefügt und so das Quecksilberdoppelsalz erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 130° lag. Nach dem Zerlegen mit Kalilauge wurde die Base erhalten, die bei 157° siedete.

Um zu untersuchen, in welcher Stellung sich die Methylgruppen in dieser Base befänden, wurde sie mit Kaliumpermanganat oxydiert und so die entsprechende Säure dargestellt. Von grosser Wichtigkeit für die Natur dieser Säure war ihr Verhalten beim Erhitzen — sie wurde dabei glatt in Kohlensäure und Isonicotinsäure zerlegt. Es war somit erwiesen, da ja die Cinchomeronsäure eine β-γ-Dicarbonsäure ist, dass die hier erhaltene Säure die beiden Carboxydgruppen in der α und γ-Stellung enthielt und damit war die Konstitution des zur Oxydation verwandten Lutidins als α-γ-Lutidin erkannt, so dass ihm also folgende Formel zukommt:



Etwas später gelang es Ladenburg[1]) noch, dasselbe Lutidin aus einer als Lutidin bezeichneten Rohbase zu isolieren, die ebenfalls von Erkner bezogen wurde. Ladenburg hatte nach mehrfachem Fraktionieren ein Destillat erhalten, dass bei 155—160° siedete, und in dem er das α-γ-Lutidin vermutete. Die Reinigung der Base durchs Quecksilbersalz ergab auch die Richtigkeit dieser Annahme;

[1]) Ber. XXI. 285.

es wurde eine Base vom einheitlichen Siedepunkt 157° erhalten, die ohne Zweifel das α-γ-Lutidin darstellt.

Kurz bevor Ladenburg die Base näher beschrieb, war es Hantzsch[1]) gelungen, sie synthetisch darzustellen, und auch er bezeichnete die Base als α-γ-Lutidin.

So war es denn möglich geworden, das α-γ-Lutidin, ebenso wie das vorhin erwähnte Collidin in grösseren Mengen darzustellen, und es folgten nun bald zahlreiche Arbeiten, die sich mit diesen Basen beschäftigten.

Dürrkopf[2]) unterwarf das Aldehydcollidin der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg und erhielt so das Copellidin. An diese Arbeit schliesst sich eng die von Levy[3]) und Wolfenstein, die das Copellidin in zwei isomere Körper spalteten, nämlich das Copellidin und das Isocopellidin.

Ebenso gelang es O. Engels[4]) das α-γ-Lutidin zn α-γ-Lupetidin zu reduzieren, und derselbe spaltete auch das α-γ-Lupetidin in eine rechts- und eine linksdrehende Base.

Von ganz besonderem Interesse sind aber die mit Collidin und Lutidin ausgeführten Kondensationen mit Aldehyden.

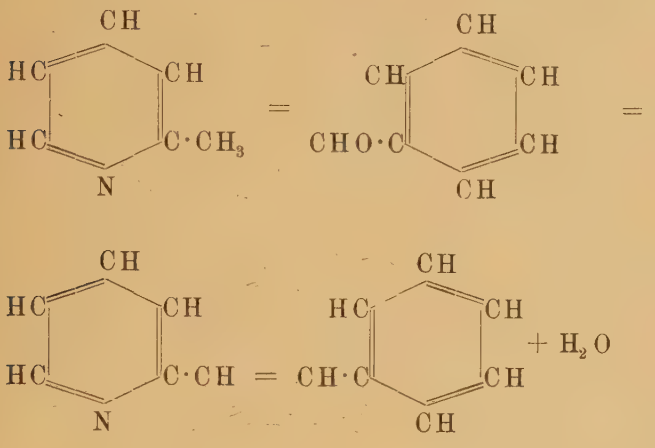
Besonders war es Ladenburg, der durch Kondensationsversuche in der Pyridinreihe bedeutende Erfolge erzielte, und der auf diesem Wege den definitiven Beweis für die Konstitution verschiedener Alkaloïde erbrachte. Zunächst kondensierte er α-Picolin mit Paraldehyd[5]) bei 250°, wobei er das Allylpyridin erhielt, welches nacher bei seiner bekannten Synthese des Coniins so wichtig geworden ist.

Die Kondensation einer Pyridinbase mit einem Aldehyd kann in zweifacher Weise vor sich gehen, nämlich mit Wasseraustritt und ohne Wasseraustritt.

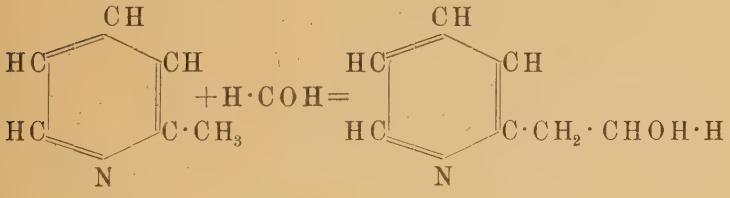
---

[1]) Ber. XVII. 2103.
[2]) Ber. XVIII. 920.
[3]) Ber. 28,2. 2270.
[4]) Inaug. Diss. Breslau 1900.
[5]) Ber. XIX. 2518.

Ein Beispiel für den ersten Fall bezeichnet das von Baurath[1]) aus Benzaldehyd und α-Picolin dargestellte α-Stilbazol. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist folgender:



Ein Beispiel für die Bildung des Alkinkörpers liefert das von Ladenburg[2]) aus α-Picolin und Formaldehyd erhaltene α-Picolylalkin.



Die Bedingungen, unter denen sich die Basen mit den Aldehyden kondensieren lassen, sind verschiedene. Manche vereinigen sich ohne jegliches Kondensations-

[1]) Ber. XX. 2719.
[2]) Ber. XXII. 2583.

mittel, meist aber ist man gezwungen, die Reaktion durch kondensierende Mitttel einzuleiten und wendet zu diesem Zwecke Aluminiumchlorid, Zinkstaub, Salzsäure, Natriumacetat, Zinkchlorid u. a. an.

Das Entstehen des Alkins oder Stilbazols ist einerseits abhänging von den Bedingungen, unter denen man die Körper auf einander einwirken lässt, andererseits aber auch von der von Bach[1]) betonten Neigung einiger Aldehyde, mit Pyridinbasen vorwiegend mit Wasseraustritt zu kondensieren, ohne Wasseraustritt aber nicht, oder umgekehrt. —

Doch nur alkylierte Derivate des Pyridins oder des Chinolins sind zu solchen Umsetzungen fähig, wie es durch die Untersuchungen von Traub[2]), sowie Jacobsen und Reimer[3]) festgestellt worden ist.

Im allgemeinen sind die Chinolinbasen reaktionsfähiger als die Pyridine; — bei letzteren geht die Reaktion gewöhnlich nur beim Erhitzen unter Druck vor sich, und auch die Ausbeuten sind nicht hervorragend. Bei den Chinolinbasen geben nur die α- und γ-Methylderivate Reaktionsprodukte, bei den Pyridinbasen schienen bisher nur die reaktionsfähig zu sein, welche die Methylgruppe in -α- oder, was ja gleichbedeutend ist in α'-Stellung enthalten. Neuerdings aber hat Königs[4]) eine Arbeit veröffentlicht, nach der auch die in γ-Stellung methylierte Pyridinbase reaktionsfähig zu sein scheint. Königs kondensierte α-Picolin und γ-Methyl-β'-Äthylpyridin mit Formaldehyd, und es scheint ihm gelungen zu sein, mehrere Moleküle Formaldehyd in die α- und γ-ständige Methylgruppe einzuführen. Ein Versuch meinerseits auch im α-γ-Lutidin

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[2]) Ber. XVI. 297; 878.
[3]) Ber. XVI. 513; 2607.
[4]) Ber. 35.1343; 1349.

eine Anlagerung von Formaldehyd in die α-und γ-ständige Methylgruppe zu erhalten, ist allerdings nicht gelungen.

Aldehydkondensation von Pyridinbasen, die in β-Stellung alkiliert sind, scheinen bisher überhaupt nicht gelungen zu sein. Wohl versuchte Schwarz[1]) eine Kondensation mit β-Picolin, aber er erhielt nur negative Resultate.

Vor kurzer Zeit noch waren auch Kondensationeu mit den in γ-Stellung alkylierten Pyridinbasen nicht bekannt, bis Königs, wie schon erwähnt, seine Kondensation von γ-Methyl-β-Äthylpyridin mit Formaldehyd veröffentlichte.

Bei der Kondensation von α-α'-Lutidin mit Benzaldehyd gelang es Schuster[2]), sowohl an eine, als auch an beide Methylgruppen ein, respektive zwei Moleküle Aldehyd anzulagern. Es traten dabei ein- respektive zwei Moleküle Wasser aus, und er erhielt das Benzyliden α-α'-Dimethylpyridin, sowie das Dibenzyliden-α-α'-Dimethylpyridin.

Analog dieser Schuster'schen Arbeit liess Werner[3]) p-Toluylaldehyd auf α-α'-Luttdin einwirken, und er erhielt Anlagerung an eine, sowie an beide Methylgruppen, je nach der Menge Aldehyd, die er anwandte.

Im Laufe der Zeit sind so eine grosse Menge der verschiedensten Kondensationen ausgeführt worden, namentlich hat Ladenburg und auf seine Anregung hin, eine ganze Reihe seiner Schüler sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt. W. Dierig[4]) nnterzog sich der dankenswerten Aufgabe, eine Zusammenstellung all' dieser Arbeiten in Form einer Tabelle zu geben, doch sind seit jener Zeit schon wieder eine ganze Reihe derartiger Arbeiten der Öffentlichkeit übergeben worden, so dass es sich wohl lohnt, in nachstehendem eine kleine Zusammenstellung zu liefern, die diejenige von W. Dierig ergänzen und vervollständigen soll.

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[2]) Ber. XXV. 2398.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1903.
[4]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.

Verfasser	Chinolinbasen	kondensiert mit:	Kondensationsprodukt	Literatur
K. Löw	Chinaldin	o-Nitrobenzaldehyd	o-Nitrobenziliden-chinaldin	Inaug.-Diss. Breslau 1903
„	„	„	o-Nitrobenziliden Chinaldinalkin	„
Jacobsen u. Reimer	„	Phtalsäureanhydrid	Chinophtalon	Ber. 16,1082
R. Gaebelé	o-Methylchinaldin	„	o-Methylchinophtalon	Ber. 36,3917
W. Königs	β-Methylchinaldin	Formaldehyd	Dimethylol-β-Methylchinaldin	Ber. 34,3422
K. Löw	Lepidin	o-Nitrobenzaldehyd	o-Nitrobenziliden-Lepidin	Inaug.-Diss. Breslau 1903
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitrobenziliden-Lepidin	„
„	„	Cuminol	p-Isopropyl-Lepidin-α-Stilbazol	„
W. Königs	Benzyl-Lepidin	Formaldehyd	Monomethylol-Benzyl-Lepidin	Ber. 34,4322
	Pyridinbasen			
W. Königs	α-Picolin	Formaldehyd	Dimethylol-α-Picolin	Ber. 1902 35,1343
W. Dierig	„	p-Toluylaldehyd	p-Methyl-α-Stilbazol	Inaug.-Diss. Breslau 1902
Jacobsen u. Reimer	„	Phtalsäureanhydrid	Pyrophtalon	Ber. 16,1.1083
H. v. Huber	„	Phtalylchlorid	Isopyrophtalon	Inaug.-Diss. Breslau 1903

Verfasser	Pyridin-Basen	kondensiert mit:	Kondensationsprodukt	Literatur
H. v. Huber	α-Picolin	Phtalimid	β-Pyrophtalin	Inaug.-Diss. Breslau 1903
W. Dierig	α'-Phenyl-α-Methyl-pyridin	p-Toluylaldehyd	p-Toluyl-α-Picolyl-Alkin	Inaug.-Diss. Breslau 1902
„	„	„	p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazol	„
Ollendorf	„	p-Nitrobenzaldehyd	α'-Phenyl-α-p-Nitro-Phenyl-Picolyl-Alkin	„
„	„	„	α'-Phenyl-α-p-Nitrostilbazol	„
„	„	Anisaldehyd	α'-Phenyl-α-p-oxymethyl-Stilbazol	„
„	„	Chloral	p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazol	„
R. Gaebelé	„	Phtalsäureanhydrid	α'-Phenylpyrophtalon	Ber. 36,3919
F. Werner	α-α' Lutidin	p-Toluylaldehyd	p-Methyl-Benzyliden-αα'-Lutidin	Inaug.-Diss. Breslau 1903
„	„	„	p-Dimethyl-Dibenzyliden-αα'-Lutidin	„
„	„	m-Nitrobenzaldehyd	m.-Nitrophenyl-αα'-Lutidilalkin	„
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitro-Dibenzyliden-αα'-Lutidin	„

An alle diese Kondensationen schliesst sich meine Arbeit an mit der Kondensation von:

Aldehydcollidin mit p-Toluylaldehyd und mit Cuminol, sowie von

α-γ-Lutidin und p-Toluylaldehyd und Phtalsäureanhydrid.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Aldehydcollidin mit p-Toluylaldehyd.

Das als Ausgangsmaterial bei der Kondensation mit p-Toluylaldehyd benutzte Aldehydcollidin, wurde nach den Angaben von Bach[1]) dargestellt, indem molekulare Mengen von Paraldehyd und Aldehydammoniak im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz von etwas Chlorzink 14 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Am günstigsten waren die Ausbeuten, wenn diese Temperatur möglichst genau inne gehalten wurde. Der Röhreninhalt wurde nun mit Äther aufgenommen, — von den sich abscheidenden Schmieren abfiltriert und Salzsäure zugesetzt. — Die Lösung des salzsauren Salzes wurde hiernach eingeengt, durch Zusatz von Kali, bis zur schwach alkalischen Reaktion, die Base abgeschieden und mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Die Base wurde nun wiederum mit Äther aufgenommen und längere Zeit über Kali getrocknet, — worauf sie der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. — Berücksichtigt wurde nur die Fraktion von 165—200°; sie allein enthält das Aldehydcollidin, welches nach mehrmaligem Fraktionieren als eine von 174—180° siedende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten wurde.

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

p-Methyl-β'-Äthyl-α-Stilbazol.

5 gr. Aldehydcollidin werden mit der molekularen Menge p-Toluylaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink 16 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 210—220° erhitzt. — Der Röhreninhalt war hellbraun gefärbt und zeigte krystallinische Struktur. — Ein deutlich wahrnehmbarer Wasseraustritt liess von vornherein auf die Bildung des Stilbazols schliessen. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich nur wenig Druck. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit verdünnter Salzsäure gekocht und von den ungelösten Schmieren abfiltriert. — Aus dem Filtrat fiel das salzsaure Salz bald in hellgelben Flocken aus, während sich an der Oberfläche kleine Öltröpfchen von unverändertem Aldehyd abschieden. — Um diesen zu entfernen, wurde das Ganze in einen geräumigen Glaskolben getan, und der Aldehyd mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. — Hierauf wurde alsbald alkalisch gemacht, und zur Entfernung des überschüssigen Collidins nochmals überhitzter Wasserdampf hindurchgejagt. Das nun ziemlich reine p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazol schied sich nun als hellbraune Masse an der Oberfläche ab.

Um die bei der Wasserdampfdestillation eintretenden Verluste zu vermeiden wurde später die von Herrn Geheimrat Ladenburg zur Reindarstellung des α-Stilbazols neuerdings angewendete Methode benutzt und folgendermassen verfahren. Der Röhreninhalt wurde zunächst auf dem Saugtrichter tüchtig mit Wasser ausgewaschen und so von einem Teil des überschüssigen Aldehyds, hauptsächlich aber von dem übrig gebliebenen Collidin befreit. — Zur weiteren Reinigung wurde die Masse nun auf einem Tonteller gründlich abgepresst, wobei die Base sich immer heller färbte, bis sie schliesslich als beinahe weisses, schwach grau gefärbtes Pulver erhalten wurde. Die Ausbeute an Rohbase betrug so 70—80 % des angewandten Aldehydcollidins. Zur weiteren Reinigung wurde die Base nun aus heissem, verdünntem Alkohol

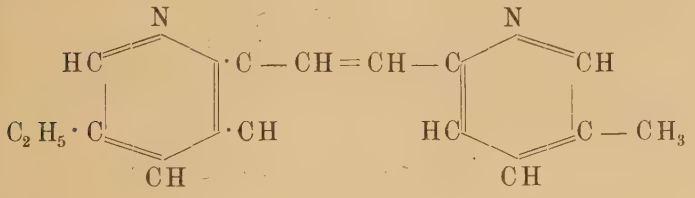
umkrystallisiert; sie fiel aus demselben in schönen, weissen seidenartig glänzenden Nadeln aus, die bei 94° glatt schmolzen.

Die so erhaltene Base ist in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich. — In Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löst sie sich sehr leicht, auch schon in der Kälte; — etwas schwerer löst sie sich dagegen in Ligroin, Benzol, Methyl und und Amylalkohol. — Mit Wasserdampf, — selbst mit überhitztem ist sie nicht flüchtig.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen

$$C_5H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot N + C_8H_8O = C_{16}H_{17}N + H_2O.$$

Der Base kommt also nachstehende Konstitutionsformel zu:



Analyse der Base:

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1321 gr. Substanz ergaben:
0,0921 gr. H_2O
0,4159 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N$	Gefunden:
C % 86,1	85,87
H % 7,62	7,74

Salze des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols.

Salzsaures Salz.

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl$.

(Mol.-Gew. = 259)

Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde Salzsäure zugefügt; die Lösung färbte sich hierbei gelb, ohne dass jedoch das salzsaure Salz ausgefallen wäre. Selbst nach starkem Einengen blieb das Salz in Lösung, und erst beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuumexsiccator wurde es als gelbe amorphe Masse erhalten. — Das Salz wurde nun mit Äther ausgewaschen, in wenig Alkohol gelöst und durch Zusetzen von Äther aus der Lösung gefällt. — Es schied sich zunächst als gelbes Öl am Boden ab, das beim Erkalten zu einer hellgelb gefärbten Masse erstarrte. — Aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert, fiel es nun in mikroskopisch kleinen Nädelchen.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Methylalkohol leicht löslich. — Unlöslich ist es in Äther.

Analyse:

0,1764 gr. Substanz ergaben
0,1122 gr. H_2O
0,4624 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N \cdot H \cdot Cl$		Gefunden:
C %	74,2	74,49
H %	6,95	7,01

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 520.)

Zur Herstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Queck-

silberchlorid versetzt. — Es entstand sofort ein hellgelber, körniger Niederschlag; — der mehrmals aus schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Salz wurde nun in schönen, nur noch schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, die jedoch an der Luft bald wieder eine dunklere Färbung annahmen. — Das Quecksilberdoppelsalz ist in Alkohol sehr schwer löslich, auch in Wasser löst es sich erst nach längerem Kochen. — Das Salz schmilzt glatt bei 227°.

Analyse:

0,1918 gr. Substanz ergaben:
0,0628 gr. H_2O
0,2535 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$	Gefunden:
C % 36,29	36,04
H % 3,41	3,63

Pikrat.

$C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
(Mol.-Gew. = 452)

Zur alkoholischen Lösung der Base wurde eine alkoholische Pikrinsäurelösung zugefügt. — Sofort schied sich das pikrinsaure Salz als gelb gefärbte Masse ab, die abfiltriert und mit Äther tüchtig ausgewaschen wurde. — Das Pikrat ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr schwer löslich; — in Alkohol löst es sich erst nach längerem Kochen und fällt beim Erkalten in kleinen gelben Nädelchen wieder aus, die bei 201—202° schmolzen.

Die Analyse ergab einen zu geringen Stickstoffgehalt, scheinbar hatte das Salz sich bei dem Umkrystallisieren zersetzt.

Platindoppelsalz.

$(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 854)

Zur Herstellung dieses Salzes wurde die Base in wenig salzsaurem Alkohol gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. — Es entstand bald ein orangegelber, pulverförmiger Niederschlag des Platinsalzes. Um es analysenrein zu erhalten, wurde versucht, das Salz aus Alkohol oder Wasser umzukrystallisieren; der Versuch scheiterte jedoch an der schweren Löslichkeit des Salzes, welches selbst in grössereu Mengen von Alkohol nicht in Lösung gebracht werden konnte. – Es wurde daher das Salz nur tüchtig mit Äther und Wasser ausgewaschen und dann analysiert.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1045 gr. Substanz ergaben:
0,0239 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
Pt % 22,71	22,88

Jodmethylat des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols.

$C_{16}H_{17}N \cdot CH_3J$.

Um an die Base Jodmethyl anzulagern, wurde sie in wenig Methylalkohol gelöst und mit geringem Überschuss von Jodmethyl versetzt. — Nach mehrstündigem Erhitzen im Kölbchen auf dem Wasserbade schied sich das Jodmethylat in langen, hellgelben Nadeln ab. Leider zersetzte sich der Körper, sobald er der Luft ausgesetzt wurde, sodass er nicht umkrystallisiert und nicht analysenrein erhalten werden konnte. Aus demselben Grunde konnte ein genauer Schmelzpunkt nicht festgestellt werden; — bei 170° begann sich der Körper zu zersetzen und schmolz bei 212° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Jodäthylat.

$C_{16}H_{17}N \cdot C_2H_5J$.

(Mol.-Gew. = 378,85)

Zur Darstellung des Jodäthylats wurde 1 gr. der Base in wenig Äthylalkohol gelöst, molekulare Mengen Jodäthyl hinzugefügt und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. — Da nach dem Erkalten und selbst nach dem Einengen der Lösung kein Niederschlag entstand, wurde das Ganze im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. — Der Röhreninhalt hatte sich nur wenig gefärbt, — aber nach geringem Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume, fiel das Jodäthylat in goldgelben Nädelchen, die sich als bedeutend weniger zersetzlich erwiesen als das Methylat. — Der Körper wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert und in gelben Nädelchen erhalten. — Bei 220° beginnt der Körper sich zu bräunen und schmilzt bei 233°.

Analyse:

0,1207 gr. Substanz ergaben:
0,0647 gr. H_2O
0,2536 gr. CO_2

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 57,02	57,3
H % 5,81	5,957

Jodamylat.

$C_{16}H_{17}N \cdot C_2H_5J$.

Um das Jodamylat zu erhalten wurde 1 gr. der Base in wenig Amylalkohol gelöst und im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stnnden auf 120° erhitzt. — Das Jodamylat wurde in dunkelgelben Nadeln erhalten, konnte jedoch seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert werden.

Reduktion des p-Methyl β'-äthyl-Stilbazols mittels Natrium und Alkohol.

Nach der bekannten Ladenburg'schen Reduktionsmethode, wurde die Base mit Natrium und Alkohol reduziert.

Es wurden zu diesem Zwecke 10 gr. des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols in 250 ccm. völlig absolutem Alkohol gelöst und nach und nach durch einen Tropftrichter in einen geräumigen Kolben gegossen, in dem sich ca. 40 gr Natrium, d. i. ungefähr das Vierfache der berechneten Menge, befanden. Die Lösung geriet alsbald in lebhaftes Sieden, und die Lebhaftigkeit der Reaktion liess erst nach, nachdem die ganze Lösung der Base hinzugefügt war. Der Kolbeninhalt wurde nun noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt. bis alles Natrium verschwunden war, dann abgekühlt und ungefähr die gleiche Menge Wasser zugegossen, um das entstandene Alkoholat zu zersetzen. Der Alkohol wurde nun abdestilliert, und es schied sich alsbald an der Oberfläche ein gelbbraunes Öl ab, das im Scheidetrichter von der unteren Schicht getrennt wurde. Das Öl wurde jetzt mit Äther aufgenommen und mit Kali getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde zur Reinigung das Öl im Vacuum destilliert. Die Base ging bei 202—203° und 14 mm. Druck als noch schwach gelbgefärbte Flüssigkeit über, und nach nochmaligem Destillieren wurde sie als wasserhelles Öl erhalten.

Die Base ist in Wasser absolut unlöslich, leicht löslich ist sie dagegen in Alkohol und Äther. — An der Luft nimmt sie mit der Zeit eine gelbe Farbe an.

Wie Ladenburg[1]) bei seiner Synthese des Coniins nachgewiesen hat, pflegen bei derartigen Reduktionen nicht nur die doppelten Bindungen im Kern, sondern auch die in den Seitenketten befindlichen gesprengt zu werden; es war daher vorauszusehen, dass auch bei der Reduktion

---

[1]) Ber. XIX. 2579.

des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols sich nicht nur sechs, sondern acht Atome Wasserstoff anlagern würden.

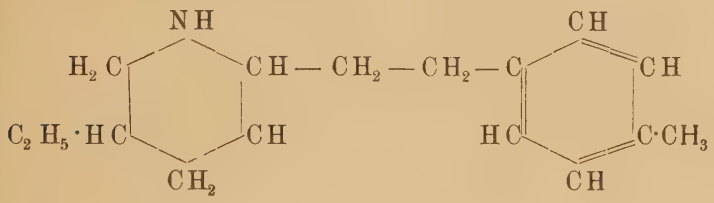
Die Analyse bestätigte diese Annahme.

Analyse:

0,1647 gr. Substanz ergaben:
0,1625 gr. H_2O
0,5015 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{16}H_{25}N$	Gefunden:
C % 83,11	83,10
H % 10,83	10,96

Es war also ein Körper von folgender Konstitutionsformel erhalten worden:



Salze des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazolins.

Leider glückte es nicht, Salze der Base analysenrein zu erhalten. Das salzsaure Salz, sowie das Quecksilberdoppelsalz fielen als gelbe Öle aus, die nicht zum Erstarren zu bringen waren; des Platinsalz fiel als eine zähe rötgelbe Masse.

Auch der Versuch, die Benzoylverbindung der Base zu erhalten, missglückte.

1 gr. Base wurde in Chloroform gelöst, mit Natronlauge und der berechneten Menge Benzolchlorid versetzt und tüchtig geschüttelt. Nachdem das Chloroform verjagt worden war, blieb eine braune schmierige Masse zurück die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Reduktion des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols mittels rauchender Jodwasserstoffsäure.

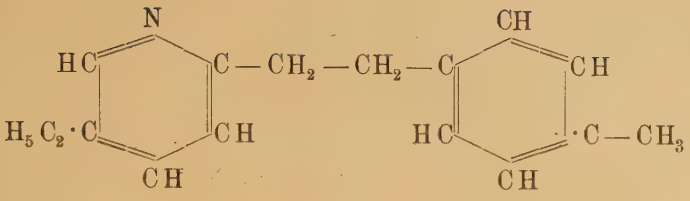
5 gr. der Base wurden mit 25 gr. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor eine Stunde lang auf 160° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck. In der Röhre hatten sich zwei Schichten gebildet, — unten eine braune, zähe Masse — das Perjodid der entstandenen Base, und darüber eine hellgelbe wässrige Flüssigkeit. Diese wurde alsbald abgegossen und die zähe Masse unter fortwährender Kühlung in konzentrierte Kalilauge eingetragen. Es schied sich sofort die entstandene Base als gelbbraunes Öl an der Oberfläche ab. — Das Ganze wurde nun in einen Scheidetrichter gegossen und tüchtig mit Äther ausgeschüttelt. — Die ätherische Lösung der Base wurde hierauf über Kali getrocknet und der Äther abgedampft. Es blieb jetzt die Base als gelbes Öl zurück, welches einen eigentümlichen Geruch nach Brennesseln zeigte. Zur Reinigung musste das Öl im Vacuum destilliert werden; es ging bei 198° und 18 mm. Druck als wasserhelle Flüssigkeit über.

Analyse:

0,1302 gr. Substanz ergaben:
0,4065 gr. CO_2
0,1004 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{19}N$	
C % 85,33	85,15
H % 8,44	8,57

Dem Dihydro-p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazol kommt also folgende Konstitutionsformel zu:



Salze des Dihydro-p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols

Salzsaures Salz.

$C_{16}H_{19}N \cdot HCl$.

(Mol.-Gew. = 261).

Das Salz wurde erhalten, indem die in wenig Alkohol gelöste Base in der Hitze mit Salzsäure versetzt wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel das salzsaure Salz in kleinen gelben Nädelchen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und nochmals aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert.

Das Salz ist in Alkohol und Wasser in der Hitze ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 42°.

Analyse:

0,1246 gr. Substanz ergaben:
0,3365 gr. CO_2
0,0835 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$	Gefunden:
C % 73,56	73,82
H % 7,66	7,57

Platindoppelsalz.

$(C_{16}H_{19}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 858).

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit wenig Platinchlorid versetzt. Sofort entstand ein

orangegelber flockiger Niederschlag des Platinsalzes, der abfiltriert und mit Äther und Wasser tüchtig ausgewaschen wurde. — Das Salz wurde nun, um es analysenrein zu erhalten, in viel heissem, schwach salzsaurem Wasser gelöst, — es fiel aus demselben in winzig kleinen Nädelchen. Das Salz schmilzt bei 156 —157° zu einer hellbraunen Flüssigkeit.

Analyse: Platinbestimmung.

I.

0,1061 gr. Substanz ergaben:
0,0239 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{19}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt % 22,73	22,55

II.

0,1791 gr. Substanz ergaben:
0,0807 gr. H_2O
0,2940 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % 44,76	44,76
H % 4,67	5,00

Kondensation von α-γ-Lutidin mit p-Toluylaldehyd.

Den Angaben von R. Knick[1]) folgend, wurde zu der Kondensation das Erkner'sche Lutidin verwandt. Die Rohbase wurde zunächst in einem Destillationskolben einer mehrfachen Fraktion unterworfen, wobei nur die Fraktion 158—159° Berücksichtigung fand. Anfangs wurde zu der Kondensation die Fraktion direkt verwandt, da aber das Kondensationsprodukt hierbei mit vielen Schmieren

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.

versetzt war, wurde die Fraktion später der von Ladenburg[1]) angegebene Methode der Reinigung mittels des Quecksilberdoppelsalzes unterzogen. Aus dem bei 131—132° schmelzenden Quecksilberdoppelsalz wurde die Base mit festem Kali abgeschieden und mit Wasserdampf übergetrieben; sie siedete konstant bei 157°.

10 gr. Lutidin wurden nun mit 9 gr. p-Toluylaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Bei Anwendung der blossen Fraktion stellte der Röhreninhalt eine graubraune feste Masse dar, die in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds und der reichlich vorhandenen Schmieren wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Äther ausgeschüttelt. Die vom Äther getrennte salzsaure Lösung wurde nun alkalisch gemacht und mittels Wasserdampf das überschüssige Lutidin übergetrieben. Das Reaktionsprodukt bildete nun eine graubraune feste Masse.

Wurde dagegen das durch Quecksilbersalz gereinigte Lutidin verwandt, so war der Röhreninhalt ohne alle Schmieren; er bildete eine hellgraue beinahe weisse Masse von krystallinischer Struktur. — Es war jetzt nur nötig, die Masse zur Entfernung des Lutidins ordentlich mit Wasser auszuwaschen, und zur Entfernung des Aldehyds in Filterpapier tüchtig auszupressen. — Das Reaktionsprodukt wurde nun in Alkohol gelöst, doch zeigte es sich bald, dass eine grosse Menge Lösungsmittel nötig sei, um die Base zu lösen. Die Lösung wurde nun mit Tierkohle gekocht und filtriert. Im Filtrat fiel sie sofort in glänzenden, weissen Blättchen aus. — Das Filtrat der ausgefallenen Base wurde nun eingeengt, doch schieden sich beim Erkalten nur noch geringe Spuren der Base ab; ein Beweis, dass sie nur in heissem Alkohol löslich, in kaltem aber so gut wie garnicht löslich ist.

[1]) Ber. XVIII. 914.

Wurde nun aber zu der klaren alkoholischen Lösung Wasser zugesetzt, so entstand sofort ein weisser flockiger Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren zeigte es sich, dass dieser Körper im Gegensatz zu dem zuerst gefundenen in Alkohol äusserst leicht löslich war und nur mit Wasser aus demselben gefällt werden konnte. — Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass der zweite Körper bedeutend niedriger schmolz als der erste. Diese Unterschiede zeigen deutlich, dass zwei verschiedene Körper erhalten worden waren, und zwar war, wie die Analyse später ergab, neben dem reichlich gebildeten Stilbazolkörper in geringer Menge auch der Alkinkörper entstanden.

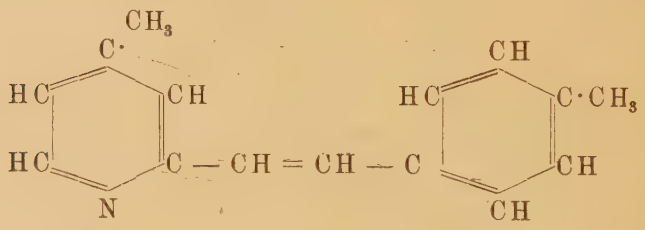
---

p-γ-Dimethylstilbazol.

Das Stilbazol hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_7H_9N + C_8H_8O = C_{15}\cdot H_{15}N + H_2O.$$

Der Base kommt also nachstehende Konstitutionsformel zu:



sie ist daher ein Dimethylstilbazol.

Die Base ist in kaltem, sowie in heissem Alkohol unlöslich. In Methylalkohol, Äthyltalkohol, Benzol und Aceton löst sie sich sehr schwer; etwas leichter löslich

ist sie dagegen in Amylalkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit Wasserdampf ist die Base nicht flüchtig.

Schmelzpunkt: 202°.

Analyse:

I.

0,1350 gr. Substanz ergaben:
0,0858 gr. H_2O
0,4279 gr. CO_2

II.

0,1840 gr. Substanz ergaben:
0,1167 gr. H_2O
0,5790 gr. CO_2

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{15}N$		I.	II.
C %	86,12	86,42	85,82
H %	7,13	6,89	7,04

Salze des -p-γ-Dimethylstilbazols.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 516,84)

Das salzsaure Salz der Base wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. — Das Quecksilberdoppelsalz ist in Alkohol und Wasser ausserordentlich schwer löslich. Es wurde in salzsaurem Alkohol gelöst, fiel aber aus demselben beim geringsten Erkalten der Lösung als schwach gelbgefärbtes Pulver aus. Es gelang seiner schweren Löslichkeit wegen nicht, das Salz krystallinisch zu erhalten.

Schmelzpunkt: 160°.

Analyse:

0,1342 gr. Substanz ergaben:
0,1705 gr. CO_2
0,0346 gr. H_2O

Berechnet für: $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$	Gefunden:
C % 34,83	34,65
H % 3,09	2,87

Golddoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 549,19)

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Goldchlorid versetzt, wodurch ein feinkörniger rotgelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus schwach salzsaurem Alkohol wurde das Salz in kleinen gelbroten Nädelchen erhalten, die bei 170° schmolzen.

Analyse: Goldbestimmung:

0,3040 gr. Substanz ergaben:
0,1089 gr. Au).

Berechnet für: $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$	Gefunden:
Au % 35,88	85,82

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 827,88).

Die Lösung des salzsauren Salzes wurde mit wenig Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz fiel sofort als gelber, pulverförmiger Niederschlag. Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich, aber sehr schwer. Es wurde

zur Analyse aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert und daraus als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. Das Salz schmilzt bei 208°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2881 gr. Substanz ergaben:
0,0688 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt % 23,55	23,64

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{15}H_{15}N \cdot HBr$

(Mol.-Gew. = 290).

Das bromwasserstoffsaure Salz bildet sich auf Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure zu der Base beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Salz fällt beim Erkalten in schönen gelben Blättchen aus. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bildet es schöne, goldgelbe Blättchen.

Schmelzpunkt 115°.

Analyse:

0,1344 gr. Substanz ergaben:
0,3051 gr. CO_2
0,0713 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N \cdot HBr$	
C % 62,08	61,91
H % 5,59	5,89

Jodmethylat.

$C_{15}H_{15}N \cdot CH_3J$

(Mol.-Gew. = 351).

Die Base wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl in geringem Überschuss auf 120° erhitzt. Schon in der Kälte schien eine Anlagerung stattzufinden; die ganze Masse nahm eine rötlich gelbe Farbe an. Nach dem Erhitzen zeigte sich in der Röhre das Methylat in schönen, hellgelben, glänzenden Blättchen. An die Luft gebracht färbte sich die Oberfläche bald rotbraun, es trat sofort Zersetzung ein, sodass der Körper nicht analysiert werden konnte.

Das Jodmethylat schmilzt bei 278°.

Reduktion des p-γ-Dimethylstilbazols mittels rauchender Jodwasserstoffsäure.

6 gr. des p-γ-Dimethylstilbazols wurden mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 170° erhitzt. Schon beim Zutun der Jodwasserstoffsäure zur Base trat eine starke Reaktion ein, das Rohr zeigte eine starke Erwärmung. Nach dem Erhitzen bildete der Röhreninhalt zwei Schichten; — unten befand sich eine tiefschwarze schmierige Masse, und darüber stand eine hellere Flüssigkeit. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck. Die schwarze Masse, das Perjodid der neuen Base wurde nun mit konz. Kalilauge erwärmt. Es schied sich an der Oberfläche ein braunes Öl ab, welches aber alsbald zu einer festen Masse erstarrte. Die Base wurde nun mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung sofort mit Salzsäure ausgeschüttelt, um dem Äther die Base wieder zu entziehen. Die Base ging als salzsaures Salz in Lösung. Hierdurch

wurden etwa gebildete Kohlenwasserstoffe im Äther zurückgehalten, und die Base schied sich, nachdem die Lösung des salzsauren Salzes alkalisch gemacht worden war, als eine nur noch schwach braun gefärbte krystallinische Masse ab. Die Base wurde jetzt in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht, — sie schied sich beim Erkalten in prächtigen, glänzend weissen Blättchen ab.

Schmelzpunkt: 103°.

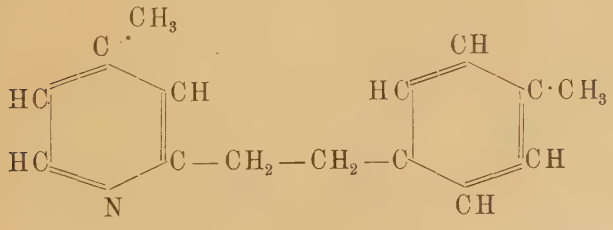
Die Base ist in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich; — in Äther löst sie sich schon in der Kälte. Unlöslich ist die Base dagegen in Wasser, schwer löslich in Benzol, Ligroin und Amylalkohol.

Analyse:

0,1607 gr. Substanz ergaben:
0,5052 gr. CO_2
0,1194 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{17}N$	
C % 85,55	85,74
H % 8,06	8,25

Dem Dihydro-p-γ-Dimethylstilbazol kommt also folgende Konstitutionsformel zu:



Salze des Dihydro-p-γ-Dimethylstilbazols.

Salzsaures Salz.

Die Base wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Da das salzsaure Salz selbst nach starkem Einengen in Lösung blieb, wurde bis zur Trockne eingedampft, — die zurückbleibende schmierige Masse in Alkohol gelöst und das salzsaure Salz mit Äther gefällt. Das Salz schied sich als gelbes Öl am Boden ab, das selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 831,88).

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid versetzt, und es schied sich das Platindoppelsalz alsbald als gelber, pulverförmiger Niederschlag ab. Das Salz wurde mit Wasser gewaschen und dann aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Es fiel in kleinen rotgelben Nädelchen, die bei 168° schmolzen.

Analyse: Platinbestimmung.

0,2891 gr. Substanz ergaben:
0,0659 gr. Pt

Berechnet für: $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden:
Pt % 22,89	22,79

Golddoppelsalz.

$C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 553,3).

Das Goldsalz wurde beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base als Öl erhalten, welches jedoch bald

zu einer rötlichgelben Masse erstarrte. Beim Versuch das Salz umzukrystallisieren, wurde es wieder ölig; es wurde daher zur Analyse das gefällte, mit Wasser und Äther ausgewaschene Salz benutzt.

Schmelzpunkt: 142°.

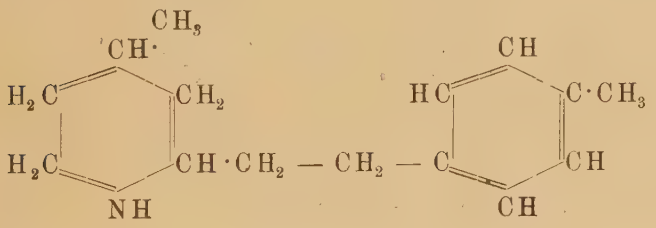
Analyse: Goldbestimmung:

0,3040 gr. Substanz ergaben:
0,1089 gr. Au

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
Au % 35,61	35,82

Reduktion mit Natrium und Alkohol.

Bei dieser Reduktion wurde analog der Reduktion des p-Methyl-β'-äthyl-α-Stilbazols eine Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen in dem Pyridinkern, sowohl als von zwei Wasstoffatomen in die Seitenkette erwartet, sodass für den Körper folgende Formel zu erwarten war:



In einem geräumigen Rundkolben wurden 49 gr. Natrium, d. i. das drei- bis vierfache der berechneten Menge, auf dem Wasserbade erhitzt. 10 gr. reine Base wurden nun in kochendem heissen Alkohol gelöst, wozu eine grosse Menge Alkohol nötig war, und die Lösung auf das erhitzte Natrium gegossen. Alsbald trat eine heftige Reaktion ein, die andauerte, bis fast alles Natrium ver-

schwunden war. Nun wurde das Ganze auf dem Wasserbade eine Zeit lang weiter erhitzt und dann der Kolbeninhalt ungefähr mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Sofort fiel in kleinen, weissen Blättchen ein Körper aus, der eine grosse Ähnlichkeit mit dem Ausgangsmaterial hatte. Die Masse wurde abfiltriert und getrocknet. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass der Körper genau wie das p-γ-Dimethylstilbzol bei 202° schmolz.

Im Filtrat wurde nun der Alkohol abdestilliert; es fiel hierbei noch ein Teil des festen Körpers aus, zugleich schied sich aber in geringen Mengen an der Oberfläche ein gelbes Öl ab. Nach nochmaligem Filtrieren wurden 7 gr. des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Das gelbliche Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schmieriges gelbes Öl, welches wegen der geringen Menge nicht destilliert werden konnte.

Salze des p-γ-Dimethylstilbazol.

Das salzsaure Salz fiel nach dem Kochen der Base mit verdünnter Salzsäure ebenfalls als schmieriges Öl und konnte daher nicht näher untersucht werden.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{23}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 844)

Das Platindoppelsalz wurde erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es fiel als ein rotgelber krystallinisches Pulver. Bei dem Versuch das Salz aus Wasser umzukrystallisieren, schmolz es zu einem gelben Öl, das bald wieder erstarrte. Aus Alkohol fiel es in kleinen

gelben Nädelchen. Das Salz beginnt bei 98° sich zu zersetzen und schmilzt bei 104—105°.

Analyse: Platinbestimmung:

I.

0,1778 gr. Substanz ergaben:
0,0419 gr. Pt

II.

0,1633 gr. Substanz ergaben:
0,2569 gr. CO_2
0,0848 gr. H_2O

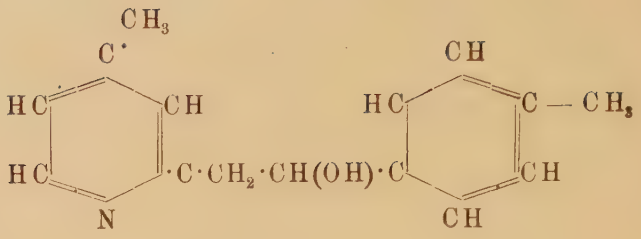
Berechnet für: $(C_{15}H_{23}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden:
Pt %	23,1	23,03
C %	42,65	42,91
H %	5,69	5,77

γ-Methyl-Picolyl-p-Toluylalkin.

Wie schon erwähnt wurde bei der Kondensation von α-γ-Lutidin neben dem Stilbazol noch ein Körper gefunden, der sich durch seine leichte Löslichkeit und den niedrigen Schmelzpunkt von dem Stilbazol unterschied. Der Körper wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und fiel beim Erkalten in weissen Flocken aus. Es gelang nicht den Körper krystallinisch zu erhalten, er fiel immer wieder als flockige Masse, die an der Luft bald eine graugelbe Farbe annahm.

Die Analyse ergab die Richtigkeit der Annahme, dass sich neben dem Stilbazol auch der Alkinkörper, allerdings in geringer Menge gebildet habe.

Dem γ-Methyl-Picolyl-p-Toluylalkin kommt folgende Formel zu:



Die Base ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Wasser ist sie nur sehr schwer löslich; äusserst leicht löst sie sich dagegen in Äthylalkohol, Aceton, Methyl- und Amylalkohol, schwerer löslich ist sie in Äther und Chloroform.

Schmelzpunkt: 64°.

Analyse:

0,1184 gr. Substanz ergaben:
0,3458 gr. CO_2
0,0787 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{15}H_{17}NO$	Gefunden:
C % 79,3	79,65
H % 7,49	7,38

Salze des γ-Methyl-Picolyl-p-Toluylalkins.

Quecksilberdoppelsalz

$C_{15}H_{17}NO \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 534,6).

Zur Darstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde die alkalische Lösung der Base salzsauer gemacht und dann mit Quecksilberchlorid versetzt. Alsbald entstand ein schwach gelbgefärbter Niederschlag des Salzes. Dasselbe ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich und fällt aus der Lösung sofort wieder als gelbliches, beinahe

weisses Pulver wieder aus. Das Salz beginnt bei 185° zu sintern und schmilzt bei 197—198°.

Analyse:

0,1480 gr. Substanz ergaben:
0,1860 gr. CO_2
0,0455 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{15}H_{17}\cdot ON\cdot HCl\cdot HgCl_2$	Gefunden:
C % 33,7	34,2
H % 3,36	3,41

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{17}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 863)

Zur Darstellung des Salzes wurde die salzsaure alkoholische Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt — Es entstand sofort ein gelber, pulverförmiger Niederschlag des Salzes, der, aus schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert, wieder pulverförmig erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 181°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1833 gr. Substanz ergaben:
0,0419 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 22,59	22,8

Kondensation von α-γ-Lutidin mit Pthalsäureanhydrid.

10 gr. der durchs Quecksilbersalz gereinigten Base wurden mit 15 gr. Pthalsäureanhydrid, unter Zusatz von wenig Chlorzink, im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. — Der Röhreninhalt war dunkelbraun gefärbt, an den Wandungen zeigte sich deutlicher Wasseraustritt.

Die Reaktion verlief noch glatter beim Erhitzen der angegebenen Mengen in einem mit Aufsteigrohr versehenen Kölbchen im Ölbad auf 180°. In beiden Fällen bildete sich eine nach dem Erkalten steinharte Masse, die zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Das Reaktionsprodukt blieb als braunrotes Pulver zurück. - Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Amylalkol wurde das Pthalon als goldgelbes krystallinisches Pulver erhalten, während aus Methylalkohol umkrystallisiert, es sich in kleinen, roten Nädelchen abschied.

Der Körper schmilzt glatt bei 262°, während er schon bei 250° sich dunkler zu färben beginnt.

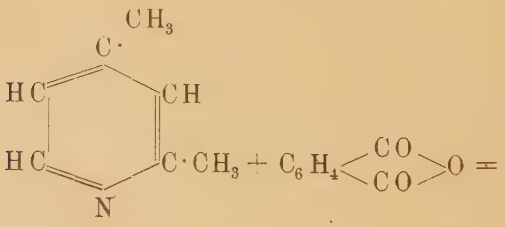
In Aceton, Äthylalkohol, Methyl- und Amylalkohol ist das Pthalon ziemlich leicht löslich, schwer löst es sich in Chloroform und Schwefelkolenstoff, und fast unlöslich ist es in Äther.

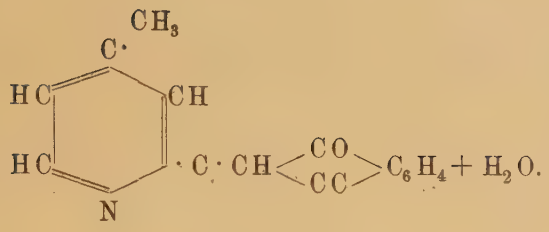
Analyse:

0,1286 gr. Substanz ergaben:
0,0591 gr. CO_2
0,3563 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}NO_2$	
C % 75,95	75,26
H % 4,64	4,91

Die Analyse zeigt, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen ist.





Kondensation des α-γ-Lutidins mit Formaldehyd.

Nachdem Königs[1]) in seiner Arbeit über Kondensation von γ-Methyl-β'-äthyl-Pyridin mit Formaldehyd eine Anlagerung in der γ-Stellung erhalten hatte, konnte angenommen werden, dass auch beim α-γ-Lutidin die in γ-Stellung befindliche Methylgruppe reaktionsfähig wäre, dass also ähnlich wie Schuster[2]) und Werner[3]) beim α-α'-Lutidin nachgewiesen haben, auch in α-γ-Lutidin in beiden Methylgruppen eine Anlagerung stattfinden würde.

Otto Engels[4]) hatte bereits die Einwirkung von Formaldehyd auf α-γ-Lutidin untersucht und war dabei zu dem α-γ-Lutidylalkin gelangt; er hatte also nur eine Anlagerung in der in α-Stellung befindlichen Methylgruppe erhalten.

Um die doppelte Anlagerung zu erhalten, wurden 10 gr. des reinen α-γ-Lutidins mit der doppelten molekularen Menge Formaldehyd (in 40prozentiger Lösung) in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden auf 135—140° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich schwach braun gefärbt, beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein ziemlich starker Druck. — Der Röhreninhalt, der noch stark nach Formaldehyd roch, wurde mit Salzsäure aufgenommen und zur Vertreibung des Aldehyds Wasserdampf hindurch-

---

[1]) Ber. 35,1355.
[2]) Ber. 25,2398.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1903.
[4]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.

gejagt. Alsdann wurde alkalisch gemacht und die sich an der Oberfläche in Öltröpfchen abscheidende Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Äthers blieb die Base als braunes Öl zurück, das bei 18 mm. Druck und 139° als helle Flüssigkeit überging. Eine Analyse ergab, dass wie bei Engels, auch hier nur ein Molekül Formaldehyd sich angelagert hatte, dass also auch das α-γ-Lutidylalkin erhalten worden war.

Analyse:

Berechnet für:	Gefunden:	Berechnet für:
$C_9H_{13}\cdot NO_2$		$C_8H_{11}NO$
C % 64,67	69,73	70,08
H % 7,78	8,11	8,03

Ein Versuch auf das α-γ-Lutidylalkin nochmals Formaldehyd einwirken zu lassen, führte zu keinem Resultat, es wurden Base und Aldehyd quantitativ zurückgewonnen.

Nach den Angaben von Königs[1]) wurden nun 10 gr. α-γ-Lutidin mit der doppelten molekularen Menge Formaldehyd im zugeschmolzenen Rohr 48 Stunden in der Wasserbombe erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte einen starken Geruch nach Lutidin. Die überschüssige Base wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der unveränderte Aldehyd verdampfte mit, und es hinterblieb nur eine ganz geringe zähe Masse, die nicht fest wurde und daher nicht analysiert werden konnte. — Wahrscheinlich hatte bei der niederen Temperatur von 100° gar keine Einwirkung stattgefunden.

Dasselbe negative Resultat wurde erzielt durch Kondensation von 10 gr. Lutidin mit doppelten Mengen Formaldehyd unter Zusatz von 10 gr. Weingeist, im Einschmelzrohr auf 120°. — Königs hatte bei seiner Konden-

[1]) Ber. 1902. 2. 1355.

sation von γ-Methyl-β'-äthyl-pyridin mit Formaldehyd unter Zusatz von Weingeist sowohl das Monomethylolcollidin als das Dimethylolcollidin erhalten; — ich musste mich bei der Kondensation unter den gleichen Bedingungen damit begnügen, die Ausgangsbase, das α-γ-Lutidin, zurückzugewinnen. — Eine Anlagerung des Aldehyds auch an die in γ-Stellung befindliche Methylgruppe zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

In einer neueren Arbeit Königs[1]) über die Kondensation von γ-Picolin mit Formaldehyd ist es ihm scheinbar gelungen sogar ein Trimethylolderivat zu erhalten, während sein Versuch auch an das α-α'-Lutidin mehrere Moleküle Formaldehyd anzulagern misslang; er erhielt nur das Monomethylol-α-α'Lutidin, welches schon durch Ladenburg und Roth[2]) lange zuvor bekannt war.

---

[1]) Ber. 36,2904.
[2]) Ann. d Chem. 247,28.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard Langer, Sohn des Fabrikanten Herrmann Langer und dessen Ehefrau Bertha geb. Friese, wurde geboren am 22. Mai 1878 zu Ober-Peilau Kreis Reichenbach i/Schl.

Ich besuchte zuerst eine Privatschule zu Saarau, Kreis Schweidnitz, wohin meine Eltern verzogen waren, dann die Schule von Dr. Karl Mittelhaus und bis zur Oberprima die Oberrealschule zu Breslau. Das Zeugnis der Reife erhielt ich Ostern 1899 an der Friedrich-Werderschen Oberrealschule zu Berlin. Nachdem ich vom 1. April 1899 bis 1900 meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim Inftn-Regimt. von Courbière (2. Pos.) No. 19 genügt hatte, widmete ich mich dem Studium der Chemie. Das Sommersemester 1900 studierte ich in Heidelberg und vom Wintersemester 1900/01 bis jetzt in Breslau, wo ich am 1. März 1902 das Verbandsexamen und am 13. Juli 1904 das Examen rigorosum bestand.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herrn Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Dietrich, Frech, Herz, Hintze, Krafft, Ladenburg, Milch, Quincke, Sachs, Scholz.

Diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Die Existenz flüssiger Krystalle scheint sicher erwiesen zu sein.
2. Die anscheinend tetraëdrischen Ullmanite von Lölling sind als Fahlerzpseudomorphosen anzusehen.
3. Die neueren Versuche Ramsays, die unveränderliche Natur der Elemente in Frage zu stellen, können nur mit grosser Vorsicht gedeutet werden.